

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 09-278998

(43)Date of publication of application : 28.10.1997

(51)Int.Cl.

C08L 67/04
B29C 55/02
C08J 5/18
C08K 3/00
C08K 3/22
C08K 3/26
C08K 3/34
C08K 5/00
C08K 5/01
C08K 5/09
C08K 5/10
C08K 5/20
C08K 13/02
// B29K 67:00
B29L 7:00

(21)Application number : 08-095115

(71)Applicant : MITSUI TOATSU CHEM INC

(22)Date of filing : 17.04.1996

(72)Inventor : KOBAYASHI NAOKI
IMON SHUHEI
KOUNO AKIRA
KUROKI TAKAYUKI
WANIBE HIROTAKA

(54) LACTIC ACID-BASED POLYMER FILM

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain the subject film comprising a lactic acid-based polymer and the powder of a specific inorganic compound, maintaining the original characteristics of the polymer, having excellent heat insulating persistence over a long period, and useful for agricultural films, etc.

SOLUTION: This lactic acid-based polymer film is produced by preferably at least monoaxially orienting a polymer composition into a length of 1.3-10 times into a thickness of 0.01-2mm. The polymer composition comprises (A) 100 pts.wt. of a lactic acid-based polymer, (B) 0.1-2 pts.wt. of a lubricant such as a fatty acid lubricant, a fatty acid amid lubricant or a fatty acid ester lubricant, (C) 0.5-5 pts.wt. of the powder of a inorganic compound having an IR light-absorbing ability in wavelengths of 5-25 μ m (e.g. a hydrotalcite compound, magnesium, hydroxide, talc, magnesium carbonate, aluminum hydroxide) and, if necessary, (D) 0.001-5 pts.wt. of one or more additives such as a UV absorber and a light stabilizer.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 19.11.2002

[Date of sending the examiner's decision of rejection] 28.12.2004

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平9-278998

(43) 公開日 平成9年(1997)10月28日

(51) Int.Cl. ⁶	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 8 L 67/04	K J T		C 0 8 L 67/04	K J T
B 2 9 C 55/02			B 2 9 C 55/02	
C 0 8 J 5/18	C F D		C 0 8 J 5/18	C F D
C 0 8 K 3/00	K J Q		C 0 8 K 3/00	K J Q
3/22			3/22	

審査請求 未請求 請求項の数 6 O L (全 8 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願平8-95115

(22) 出願日 平成8年(1996)4月17日

(71) 出願人 000003126

三井東圧化学株式会社

東京都千代田区霞が関三丁目2番5号

(72) 発明者 小林 直樹

愛知県名古屋市南区丹後通2丁目1番地

三井東圧化学株式会社内

(72) 発明者 井門 修平

愛知県名古屋市南区丹後通2丁目1番地

三井東圧化学株式会社内

(72) 発明者 河野 ▲あきら▼

愛知県名古屋市南区丹後通2丁目1番地

三井東圧化学株式会社内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 乳酸系ポリマーフィルム

(57) 【要約】

【課題】 優れた保温持続性を有する乳酸系ポリマーフィルムを提供する。

【解決手段】 乳酸系ポリマー100重量部に対し、滑剤0.1～2重量部、及び波長5～25 μ mに赤外線吸収能を有する無機化合物の粉体0.5～5重量部を含むことを特徴とする乳酸系ポリマーフィルム。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 乳酸系ポリマー100重量部に対し、滑剤0.1～2重量部、及び波長5～25 μ mに赤外線吸収能を有する無機化合物の粉体0.5～5重量部を含むことを特徴とする乳酸系ポリマーフィルム。

【請求項2】 滑剤が、脂肪族炭化水素系滑剤、脂肪酸系滑剤、脂肪酸アミド系滑剤、金属石鹸系滑剤、及び脂肪酸エステル系滑剤からなる群から選ばれた少なくとも一種の化合物であることを特徴とする請求項1記載の乳酸系ポリマーフィルム。

【請求項3】 滑剤が、脂肪酸系滑剤、脂肪酸アミド系滑剤、及び脂肪酸エステル系滑剤からなる群から選ばれた少なくとも一種の化合物であることを特徴とする請求項1記載の乳酸系ポリマーフィルム。

【請求項4】 波長5～25 μ mに赤外線吸収能を有する無機化合物が、ハイドロタルサイト類、水酸化マグネシウム、タルク、炭酸マグネシウム、水酸化アルミニウムから選ばれた少なくとも一種の添加剤であることを特徴とする請求項1記載の乳酸系ポリマーフィルム。

【請求項5】 乳酸系ポリマー100重量部に対し、紫外線吸収剤及び光安定剤からなる群から選ばれた少なくとも一種の化合物0.001～5重量部を含むことを特徴とする請求項1記載の乳酸系ポリマーフィルム。

【請求項6】 乳酸系ポリマーフィルムが、少なくとも1軸方向に1.3～10倍延伸され、且つ、厚みが0.01～2mmであることを特徴とする請求項1～5のいずれかに記載の乳酸系ポリマーフィルム。

【発明の詳細な説明】**【0001】**

【発明の属する技術分野】本発明は、生分解性、加水分解性を有する乳酸系ポリマーを主成分とした熱可塑性ポリマーからなり、優れた透明性と、優れた保温性を有し、使用中はカビや病害虫の発生がなく、且つ廃棄後自然環境下に蓄積することのないフィルムに関するものである。

【0002】

【従来の技術】近年、農業用等の用途として、プラスチックフィルムが多用されている。例えば、施設園芸ハウスの外張り用、内張り用等、またはトンネルハウス用、マルチ栽培用フィルム等として使用されている。これらのフィルムには、主として塩化ビニル系樹脂やオレフィン系樹脂、酢酸ビニル系樹脂が用いられている。中でも塩化ビニル系樹脂フィルムは、年間約10万トンの生産量にのぼっている。

【0003】しかし、塩化ビニル系樹脂フィルムやエチレン系樹脂を含むオレフィン系樹脂フィルムは、自然環境下で分解しないか、または分解速度が極めて低いため、使用後放置されたり土中に埋設処理された場合、半永久的に地上や地中に残存することになる。また、海洋投棄された場合は、景観を損なったり、海洋生物の生活

環境を破壊したりする。さらに、塩化ビニル系樹脂を焼却処理した場合、塩化水素ガス等の有害ガスが発生し、大気を汚染するだけでなく、焼却炉の劣化を促進するなど、消費の拡大と共に廃棄物処理が社会問題となっている。

【0004】このような廃棄物処理に対して、塩化ビニル系樹脂フィルムの場合は、他の樹脂と比較して使用後の回収システムが整備されている。しかし、回収システムが偏在するため末端ユーザーに十分に利用されるに至っていないのが実状である。また、回収フィルムの再生利用技術が確立されていないため、回収しても焼却処理を必要とする場合が多いのも実状である。

【0005】これらの問題を生じない分解性ポリマーを、農業用フィルムとして用いるための研究開発は以前から多数行われてきた。そのような中で乳酸系ポリマーは、いわゆる生分解性を持つことで広く知られており、またカビ等の発生がなく、透明性が維持されることから、農業用途での利用が期待されている。例えば乳酸系ポリマーに可塑剤と紫外線吸収剤を導入した適用例が特開平7-177826号公報に開示されている。また、一般にフィルムは成形加工時の巻取り性、及び製品使用時の滑性が要求されており、乳酸系ポリマーに対しても上記要求を満たすために、滑剤、アンチブロッキング剤を導入して滑り性、アンチブロッキング性を改良した適用例が特開平8-34913号公報に開示されている。

【0006】また、各種赤外線吸収剤を配合したフィルムを使用してハウス栽培やトンネル栽培等において保温性を高めることが一般的に行われている。これらの農業用フィルムに配合される赤外線吸収剤としては例えば赤外線領域に吸収能を示す粉体が使用されている。ところで農業用フィルムに配合し得る赤外線吸収剤としては、1) 波長5～25 μ mの範囲で赤外線を吸収し、特に黒体放射エネルギーの吸収率が高い波長10 μ m付近の赤外線吸収能が高いこと。2) 屈折率が農業用フィルムとして使用される樹脂のそれに近く、透光性を損なわないこと。3) 農業用フィルムに配合した際に、分散性がよく、透光性を損なわないこと等の物性を有することが要求されている。従来、これらの農業用フィルムに使用し得る公知の技術品として、炭酸マグネシウム、マグネシウムケイ酸塩、酸化珪素、酸化アルミニウム、硫酸バリウム、硫酸カルシウム、水酸化マグネシウム、水酸化アルミニウム、水酸化カルシウム、リン酸塩、ケイ酸塩等の無機粉体が知られている。また、ハイドロタルサイトをを用いた農業用フィルムに関する技術が開示されている（特開昭60-104141号公報）。

【0007】しかし、乳酸系ポリマーに対し、上記のような赤外線吸収能を持つ無機粉体と滑剤を併用して保温性を付与し、且つ、その持続性を改善する提案はされていない。

【0008】

【発明が解決しようとする課題】上記問題に鑑み、本発明は、屋外で長期間使用した場合に、優れた保温性を持続し得る乳酸系ポリマーフィルムを提供することを目的とする。

【0009】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、鋭意検討した結果、乳酸系ポリマーフィルムに、特定量の滑剤と、特定量の波長5～25 μ mに赤外線吸収能を有する無機化合物の粉体とを併用して同時に含ませることにより、それらを併用しない場合に比べて、保温性の持続性が格段に改善し得ることを見出し、本発明を完成するに至った。

【0010】すなわち、本発明により、乳酸系ポリマー100重量部に対し、滑剤0.1～2重量部、及び波長5～25 μ mに赤外線吸収能を有する無機化合物の粉体0.5～5重量部を含むことを特徴とする乳酸系ポリマーフィルムが提供される。

【0011】本発明の乳酸系ポリマーフィルムは、滑剤の特定量、並びに、波長5～25 μ mに赤外線吸収能を有する無機化合物（以下、赤外線吸収剤という）の粉体の特定量を同時に含むことに特徴がある。かかる特定の添加剤を同時に含む本発明の乳酸系ポリマーフィルムは、耐衝撃性、伸び率等の一般的機械的特性、自然環境下における加水分解性、酵素分解性等については、従来の乳酸系ポリマーフィルムと同等の特性を有し、特に、長期にわたって優れた保温性を持続するフィルムである。その理由については定かではないが、滑剤による赤外線吸収剤の分散性の向上等が関係しているものと想像される。

【0012】

【発明の実施の形態】以下、本発明について詳細に説明する。本発明の乳酸系ポリマーフィルムは、乳酸系ポリマーに対し、滑剤の特定量、並びに、赤外線吸収剤の特定量を添加、混合し、樹脂組成物となし、その樹脂組成物をフィルム状に成形することにより製造される。引張強度、衝撃強度等の一般的機械特性を向上させたい場合には、少なくとも一軸方向に延伸し、さらに熱処理することが好ましい。

【0013】本発明における乳酸系ポリマーとは、乳酸単位を含む脂肪族ポリエステルであり、具体的には、

(1) ポリ乳酸及び乳酸と他のヒドロキシカルボン酸とのコポリマー、(2) 多官能多糖類及び乳酸単位を含む脂肪族ポリエステル、(3) 脂肪族多価カルボン酸単位、脂肪族多価アルコール単位及び乳酸単位を含む脂肪族ポリエステル、及び、(4) これらの混合物である。以下、総称して乳酸系ポリマーという。乳酸にはL-体とD-体とが存在するが、本発明において単に乳酸という場合は、特にことわりがない場合は、L-体とD-体との両者を指すこととする。また、ポリマーの分子量

は特にことわりのない場合は重量平均分子量のことを指すものとする。

【0014】本発明に用いるポリ乳酸としては、構成単位がL-乳酸のみからなるポリ(L-乳酸)、D-乳酸のみからなるポリ(D-乳酸)、およびL-乳酸単位とD-乳酸単位とが種々の割合で存在するポリ(DL-乳酸)のいずれもが使用できる。乳酸-他のヒドロキシカルボン酸コポリマーのヒドロキシカルボン酸としては例えば、グリコール酸、3-ヒドロキシ酪酸、4-ヒドロキシ酪酸、4-ヒドロキシ吉草酸、5-ヒドロキシ吉草酸、6-ヒドロキシカプロン酸等が挙げられる。本発明に用いるポリ乳酸の製造方法として、L-乳酸、D-乳酸、またはDL-乳酸を直接脱水重縮合する方法、これら各乳酸の環状2量体であるラクチドを開環重合する方法等が挙げられる。開環重合は、高級アルコール、ヒドロキシカルボン酸等の水酸基を有する化合物の存在下で行ってもよい。何れの方法によって製造されたものでもよい。

【0015】乳酸-他のヒドロキシカルボン酸コポリマーの製造方法として、上記各乳酸と上記ヒドロキシカルボン酸を脱水重縮合する方法、上記各乳酸の環状2量体であるラクチドと上記ヒドロキシカルボン酸の環状体を開環共重合する方法等が挙げられる。何れの方法によって製造されたものでもよい。共重合体に含まれる乳酸単位の量は少なくとも40モル%であることが好ましい。

【0016】多官能多糖類及び乳酸単位を含む脂肪族ポリエステルの製造に用いる多官能多糖類としては、例えば、セルロース、硝酸セルロース、酢酸セルロース、メチルセルロース、エチルセルロース、セルロイド、ビスコースレーヨン、再生セルロース、セロハン、キュブラ、銅アンモニアレーヨン、キュプロファン、ベンベルグ、ヘミセルロース、デンプン、アミロペクチン、デキストリン、デキストラン、グリコーゲン、ペクチン、キチン、キトサン、アラビアガム、グァーガム、ローカストビーンガム、アカシアガム等及びこれらの混合物及びこれらの誘導体が挙げられる。これらの内で特に酢酸セルロース、エチルセルロースが好ましい。

【0017】多官能多糖類及び乳酸単位を含む脂肪族ポリエステルの製造方法として、上記多官能多糖類と上記ポリ乳酸、乳酸-他のヒドロキシカルボン酸コポリマー等を反応する方法、上記多官能多糖類と上記各乳酸、環状エステル類等を反応する方法等が挙げられる。何れの方法によって製造されたものでもよい。該脂肪族ポリエステルに含まれる乳酸単位の量は少なくとも50重量%であることが好ましい。

【0018】脂肪族多価カルボン酸単位、脂肪族多価アルコール単位及び乳酸単位を含む脂肪族ポリエステルの製造に用いる脂肪族多価カルボン酸としては、例えば、シュウ酸、コハク酸、マロン酸、グルタル酸、アジピン酸、ピメリン酸、スベリン酸、アゼライン酸、ウンデカ

ンニ酸、ドデカンニ酸等及びこれらの無水物が挙げられる。これらは、酸無水物であっても、酸無水物との混合物であってもよい。

【0019】また、脂肪族多価アルコールとしては、例えば、エチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、プロピレングリコール、ジプロピレングリコール、1, 3-ブタンジオール、1, 4-ブタンジオール、3-メチル-1, 5-ペンタンジオール、1, 6-ヘキサジオール、1, 9-ノナンジオール、ネオペンチルグリコール、テトラメチレングリコール、1, 4-シクロヘキサジメタノール等が挙げられる。

【0020】脂肪族多価カルボン酸単位、脂肪族多価アルコール単位及び乳酸単位を含む脂肪族ポリエステルの製造方法として、上記脂肪族多価カルボン酸及び上記脂肪族多価アルコールと、上記ポリ乳酸、乳酸-他のヒドロキシカルボン酸コポリマー等を反応する方法、上記脂肪族多価カルボン酸及び上記脂肪族多価アルコールと、上記各乳酸、環状エステル類等を反応する方法等が挙げられる。何れの方法によって製造されたものでもよい。該脂肪族ポリエステルに含まれる乳酸単位の量は少なくとも50モル%であることが好ましい。

【0021】乳酸系ポリマーの分子量は、フィルムの加工性、得られるフィルムの強度および分解性に影響を及ぼす。分子量が低いと得られるフィルムの強度が低下し、使用する際に張力で破断することがある。また、分解速度が速くなる。逆に高いと加工性が低下し、フィルム製膜が困難となる。かかる点を考慮すると、本発明に使用する乳酸系ポリマーの分子量は、約1万~約100万程度の範囲が好ましい。さらに好ましい範囲は10万~30万である。

【0022】本発明の乳酸系ポリマーフィルムに用いる乳酸系ポリマーの最適な分子量や共重合体組成は、その使用用途における最長の展張期間に合わせて、既存または公知の乳酸系ポリマーに関する加水分解性データから考慮して決定される。

【0023】本発明の乳酸系ポリマーフィルムに用いる滑剤は特に限定されないが、例えば、流動パラフィン、マイクロクリスタリンワックス、天然パラフィン、合成パラフィン、ポリエチレン等の脂肪族炭化水素系滑剤、ステアリン酸、ラウリン酸、ヒドロキシステアリン酸、硬化ひまし油等の脂肪酸系滑剤、ステアリン酸アמיד、オレイン酸アמיד、エルカ酸アמיד、ラウリン酸アמיד、パルミチン酸アמיד、ベヘニン酸アמיד、リシノール酸アמיד、オキシステアリン酸アמיד、メチレンビスステアリン酸アמיד、エチレンビスステアリン酸アמיד、エチレンビスオレイン酸アמיד、エチレンビスベヘニン酸アמיד、エチレンビスラウリン酸アמיד等の脂肪酸アמיד系滑剤、ステアリン酸鉛、ステアリン酸カルシウム、ヒドロキシステアリ

ン酸カルシウム等の炭素数12~30の脂肪酸金属塩である金属石鹸系滑剤、グリセリン脂肪酸エステル、ヒドロキシステアリン酸トリグリセリド、ソルビタン脂肪酸エステル等の多価アルコールの脂肪酸(部分)エステル系滑剤、ステアリン酸ブチルエステル、モンタンワックス等の長鎖エステルワックス等の脂肪酸エステル系滑剤、またはこれらを複合した複合滑剤等が挙げられる。長期にわたる耐候性の持続効果を考慮すると、これらの内、脂肪酸エステル系滑剤、脂肪酸系滑剤及び脂肪酸アמיד系滑剤が好ましい。

【0024】滑剤の使用量は乳酸系ポリマー100重量部に対して0.1~2重量部である。添加量が0.1重量部未満の場合は、後述する赤外線吸収剤と併用しても、得られるフィルムの耐候性の持続性効果が発現されず、2重量部を超えるとフィルムの成形性が低下し、さらに得られるフィルムの平板性、透明性等が低下する。

【0025】本発明に用いる赤外線吸収剤として、例えば、ハイドロタルサイト類(含水-、または無水-アルミニウム/マグネシウム塩基性炭酸塩、硫酸塩、硝酸塩、リン酸塩;アルミニウム/亜鉛塩基性炭酸塩、硫酸塩、リン酸塩)、水酸化マグネシウム、マグネシウムケイ酸塩(タルク)、炭酸マグネシウム、水酸化アルミニウム、酸化アルミニウム、硫酸バリウム、硫酸カルシウム、水酸化カルシウム、リン酸金属塩、ケイ酸金属塩等が挙げられる。これらは単独で使用してもよいし、2種以上を混合して使用してもよい。

【0026】得られるフィルムの透明性の観点から、粉体であって、平均粒径が7nm~2μmであるものが好ましい。平均粒径が7nm未満の場合は粒子が凝集しやすくなり、2μmを超えるとフィルムの表面に微細な凹凸が生じ外観が不透明になる。またポリ乳酸の屈折率を勘案すると、その赤外線吸収剤の屈折率は透明性を得るために1.4~1.55であることが好ましい。

【0027】かかる観点から、上記化合物の内、ハイドロタルサイト類、水酸化マグネシウム、マグネシウムケイ酸塩(タルク)、炭酸マグネシウム、水酸化アルミニウム等が好ましい。その使用量は乳酸系ポリマー100重量部に対して0.5~5重量部である。添加量が0.5重量部未満の場合は滑剤と併用しても長期にわたる保温性の持続効果が低下し、5重量部を超えるとフィルムの外観、特に透明性が劣る。

【0028】本発明においては、赤外線吸収剤は、上記の範囲で使用される。しかし、フィルムの長期にわたる保温性の持続効果は、前記の滑剤の特定量と赤外線吸収剤とが併用されて初めて発現するものである。

【0029】発明の乳酸系ポリマーフィルムには、主成分である乳酸系ポリマーに、滑剤と、赤外線吸収剤及の他に、本発明の目的を損なわない範囲において、紫外線吸収剤、光安定剤、アンチブロッキング剤、可塑剤、酸化防止剤、熱安定剤、充填剤、防曇剤、防霧剤、着色防

止剤、顔料等の他の添加剤を含有させてもよい。

【0030】乳酸系ポリマーを屋外で使用した場合、主成分となる乳酸系ポリマーに紫外線吸収剤または光安定剤を添加、混合したものが好ましい。紫外線吸収剤とは、破壊的な高エネルギーをもつ波長250～380nmの範囲の紫外線を吸収し、非破壊的な波長に変えて再放射するものであり、光安定剤とは、必ずしも紫外線を吸収するわけではなく、光劣化開始剤であるヒドロペルオキシドを非ラジカル的に分解したり、光分解で発生するラジカルを捕捉、除去したり等して何らかの機構で材料の光分解を抑制するものである。

【0031】本発明で使用する紫外線吸収剤及び光安定剤には、フェニルサリシレート、p-tert-ブチルフェニルサリシレート等のサリチル酸誘導体、

【0032】2, 4-ジヒドロキシベンゾフェノン、2-ヒドロキシ-4-メトキシベンゾフェノン、2, 2'-ジヒドロキシ-4-メトキシベンゾフェノン、2, 2'-ジヒドロキシ-4, 4'-ジメトキシベンゾフェノン、2-ヒドロキシ-4-メトキシ-2'-カルボキシベンゾフェノン、2-ヒドロキシ-4-n-オクトキシベンゾフェノン、2, 2', 4, 4'-テトラヒドロキシベンゾフェノン、4-ドデシロキシ-2-ヒドロキシベンゾフェノン、ビス(5-ベンゾイル-4-ヒドロキシ-2-メトキシフェニル)メタン等のベンゾフェノン類、

【0033】2-(2'-ヒドロキシ-5'-メチルフェニル)ベンゾトリアゾール、2-(2'-ヒドロキシ-3', 5'-ジ-tert-ブチルフェニル)ベンゾトリアゾール、2-(2'-ヒドロキシ-3'-tert-ブチル-5'-メチルフェニル)-5-クロロベンゾトリアゾール、2-(2'-ヒドロキシ-3', 5'-ジ-tert-ブチルフェニル)-5-クロロベンゾトリアゾール、2-(2'-ヒドロキシ-5'-tert-オクチルフェニル)ベンゾトリアゾール、2-(2'-ヒドロキシ-3', 5'-ジ-tert-アミルフェニル)ベンゾトリアゾール、2-[2'-ヒドロキシ-3'-(3'', 4'', 5'', 6''-テトラヒドロフタルイミドメチル)-5'-メチルフェニル]ベンゾトリアゾール、2, 2'-メチレンビス[4-(1, 1, 3, 3-テトラメチルブチル)-6-(2H-ベンゾトリアゾール-2-イル)フェノール]等のベンゾトリアゾール類、

【0034】商品名Sanduvor EPUやSanduvor VSU等で知られる砒酸アニリド誘導体、2-エトキシ-5-tert-ブチル-2'-エチル砒酸ビスアニリド、2-エトキシ-2-エチル砒酸ビスアニリド、2, 4-ジ-tert-ブチルフェニル-3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシベンゾエート、2-エチルヘキシル-2-シアノ-3, 3-ジフェニルアクリレート、1, 3-ビス-(4-ベンゾイル-3-

ヒドロキシフェノキシ)-2-プロピルアクリレート、1, 3-ビス-(4-ベンゾイル-3-ヒドロキシフェノキシ)-2-プロピルメタクリレート、2-ヒドロキシ-4-メトキシベンゾフェノン-5-スルホン酸、オルソ-ベンゾイル安息香酸メチル、エチル-2-シアノ-3, 3-ジフェニルアクリレート、2-ヒドロキシ-4-ベンジルオキシベンゾフェノン、ジブチルジチオカルバミン酸ニッケル、ニッケル・チトビスフェノール複合体、ニッケル含有有機光安定剤、バリウム、ナトリウム、リン含有の有機・無機複合体、セミカルバゾン系光安定剤、商品名Sanshade等で知られる酸化亜鉛系紫外線安定剤や相乗効果剤、

【0035】ビス(2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ピペリジル)セバケート、ビス(1, 2, 2, 6, 6-ペンタメチル-4-ピペリジル)セバケート、1-[2-(3-(3, 5-ジ-tert-4-ヒドロキシフェニル)プロピオニルオキシ)エチル]-4-(3-(3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオニルオキシ)-2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジン、8-ベンジル-7, 7, 9, 9-テトラメチル-3-オクチル-1, 2, 3-トリアザスピロ[4, 5]ウンデカン-2, 4-ジオン、4-ベンゾイルオキシ-2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジン、こはく酸ジメチル-1-(2-ヒドロキシエチル)-4-ヒドロキシ-2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジン重縮合物、ポリ[6-(1, 1, 3, 3-テトラメチルブチル)イミノ-1, 3, 5-トリアジン-2, 4-ジイル][(2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ピペリジル)イミノ]ヘキサメチレン[(2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ピペリジル)イミノ]、2-(3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシベンジル)-2-n-ブチルマロン酸ビス(1, 2, 2, 6, 6-ペンタメチル-4-ピペリジル)、テトラキシ(2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ピペリジル)1, 2, 3, 4-ブタンテトラカルボキシレート、1, 2, 3, 4-ブタンテトラカルボン酸と1, 2, 2, 6, 6-ペンタメチル-4-ピペリジノールとトリデシルアルコールとの縮合物、1, 2, 3, 4-ブタンテトラカルボン酸と2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ピペリジノールとトリデシルアルコールとの縮合物、1, 2, 3, 4-ブタンテトラカルボン酸と1, 2, 2, 6, 6-ペンタメチル-4-ピペリジノールとβ, β, β', β'-テトラメチル-3, 9-(2, 4, 8, 10-テトラオキサスピロ[5, 5]ウンデカン)ジエタノールとの縮合物、1, 2, 3, 4-ブタンテトラカルボン酸と2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ピペリジノールとβ, β, β', β'-テトラメチル-3, 9-(2, 4, 8, 10-テトラオキサスピロ[5, 5]ウンデカン)ジエタノールとの縮合物、1, 2, 2, 6, 6-ペンタメチル-4-ピペリジルメタクリレート、

2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ビペリジルメタクリレート等のヒンダードアミン類が挙げられる。

【0036】紫外線吸収剤及び／または光安定剤の含有量は、得られるフィルムの耐候性、透明性等に影響を及ぼす。紫外線吸収剤または光安定剤の含有量が多いと乳酸系ポリマーが本来有する透明性等を低下させることがあるので好ましくない。また、少ないとフィルムを展張した際に分解の促進を抑制する効果が十分に認められないので好ましくない。かかる観点から、紫外線吸収剤および光安定剤の含有量は、乳酸系ポリマー100重量部に対し0.001～5重量部であることが好ましい。さらに好ましくは0.01～2重量部である。

【0037】次いで、本発明の乳酸系ポリマーフィルムの製造方法について説明する。乳酸系ポリマーに滑剤と、赤外線吸収剤、必要に応じて、紫外線吸収剤、光安定剤、アンチブロッキング剤、可塑剤、酸化防止剤、熱安定剤、充填剤、防曇剤、防霧剤、着色防止剤、顔料等の他の添加剤を配合した後、公知の製膜方法により製膜する。

【0038】乳酸系ポリマーに滑剤、赤外線吸収剤等を添加、混合する方法としては、リボンブレンダー、ヘンシェルミキサー等の配合機、混合機を用いる方法、乳酸系ポリマーをクロロホルム等の溶媒に溶解するか、または乳酸系ポリマーを100～280℃に加熱溶解させたところに、所定量の滑剤、紫外線吸収剤等を添加、混合する方法が挙げられる。

【0039】上記各種の添加剤を含む乳酸系ポリマー組成物を製膜する方法としては、例えば、溶液キャスト法、溶融押出法、カレンダー法等が挙げられる。溶液キャスト法は、溶媒としてクロロホルム、塩化メチレン、ベンゼン、アセトニトリル、トルエン、キシレン、ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシド、ジメチルイミダゾリジノン等を用いて溶液とした後、平滑な面上にキャストし、溶媒を除去することにより行われる。溶融押出成型する場合は、公知のTダイ法、インフレーション法等が適用される。押出温度は、好ましくは100～280℃の範囲、より好ましくは130～250℃の範囲である。成形温度が低いと成形安定性が得難く、また過負荷に陥り易い。逆に高いと乳酸系ポリマーが分解することがあり、分子量低下、強度低下、着色等が起こるので好ましくない。

【0040】本発明に係る乳酸系ポリマーフィルムは、未延伸の物でも延伸されたものでも良いが、強度的には得られたフィルムを一軸延伸または二軸延伸することが好ましい。一軸延伸する場合には縦方向または横方向に1.3～10倍延伸する。二軸延伸する場合には、縦方向および横方向等の二軸方向にそれぞれ1.3～5倍延伸する。延伸は、一軸延伸でも二軸延伸でもよい。二軸延伸の場合は、一軸目の延伸と二軸目の延伸を逐次行っても、同時に行ってもよい。延伸倍率が低いと十分に満

足し得る強度を有するフィルムが得難く、また高いと延伸時にフィルムが破れることが多くなり好ましくない。一軸延伸の場合は、ロール法による縦延伸またはテンターによる横延伸が例示される。二軸延伸の場合は、これらを組み合わせればよい。

【0041】延伸温度は、用いる乳酸系ポリマーのガラス転移点(T_g)～($T_g + 50$)℃の範囲が好ましい。さらに好ましくは T_g ～($T_g + 30$)℃の範囲である。延伸温度が T_g 未満では延伸が困難であり、($T_g + 50$)℃を超えると延伸による強度向上が認められないことがある。また、耐熱性を増すために延伸後、緊張下で70℃以上、融点未満の温度で熱処理を行っても良い。熱処理時間は通常1秒～30分間である。

【0042】本発明の乳酸系ポリマーフィルムの厚さは特に制限はないが、通常0.01～2mmであり、用途によって適宜選定される。また、透明性はヘイズで表わすと5%以下であり透明性に優れている。本発明の乳酸系ポリマーフィルムは、例えば、施設園芸用ハウス、トンネルハウス、マルチ栽培等の農業用フィルムを初めとする主として屋外で使用するフィルとして利用し得る。

【0043】

【実施例】以下、実施例を示して本発明についてさらに詳細に説明する。なお、この実施例で用いた試験方法は、以下の通りである。

(1) 分子量 (M_w)

乳酸系ポリマーをクロロホルムに溶解させゲルパーミエーションクロマトグラフィー（以下、GPCという）によりポリスチレン換算の分子量を測定する。

(2) 保温性 (℃)

直方体の枠（幅：1m、高さ：1m、長さ：2m）の露地に接していない面にフィルムを被覆し、1年間展張試験を行った。展張後最初の10日間、および356日目から365日目までの10日間のそれぞれについて、午後6時から翌日午前6時までの間の温度を1時間毎に測定し、この間の温度を平均して1日の平均値を出し、さらに10日間の平均温度として示す。

(3) 透明性 (ヘイズ、%)

展張前の試料について、ASTM D1003に規定される方法に従ってヘイズを測定する。

【0044】実施例1

分子量約120,000のポリ(L-乳酸)（融点175℃、以下PLAという）100重量部に対し、紫外線吸収剤〔共同薬品(株)製、バイオソーブ130〕0.05重量部、脂肪酸エステル系滑剤〔ヘキストジャパン(株)製、ホスタルブ-WE4〕0.3重量部、及び赤外線吸収剤としてハイドロタルサイト〔協和化学(株)製、DHT4-A〕1重量部を含むベレットを、180℃においてTダイが装着された押出機を用いて混練、溶融して押出し、厚さ800μmの未延伸フィルムを得

た。この未延伸フィルムを60℃に加熱した後、長さ方向にロール法によって3倍延伸した後、70℃に加熱して横方向にテンターを用いて2.5倍延伸を行ない、引き続き緊張下で140℃において2分間熱処理し、厚み0.1mmの二軸延伸フィルムを得た。得られたフィルムの耐候性及び透明性を上記方法により測定した。滑剤及び赤外線吸収剤の添加量（重量部）、並びに、得られたフィルムの透明性（ヘイズ）及び保温性を〔表1〕に示す。

【0045】実施例2

実施例1で使用したPLA90重量%と分子量約100,000のポリブチレンサクシネート10重量%を反応させたコポリマー100重量部に対し、紫外線吸収剤〔共同薬品（株）製、バイオソープ130〕0.05重量部、脂肪酸エステル系滑剤〔ヘキストジャパン（株）製、ホスタルブーWE4〕1.0重量部、及び赤外線吸収剤としてハイドロタルサイト〔協和化学（株）製、DHT4-A〕1重量部を含むペレットを、180℃においてTダイが装着された押出機を用いて混練、熔融して押出し、厚さ800μmの未延伸フィルムを得た。この未延伸フィルムを40℃に加熱した後、長さ方向にロール法によって3倍延伸した後、50℃に加熱して横方向にテンターを用いて2.5倍延伸を行ない、引き続き緊張下で120℃において2分間熱処理し、厚み0.1mmの二軸延伸フィルムを得た。滑剤及び赤外線吸収剤の添加量（重量部）、並びに、得られたフィルムの透明性（ヘイズ）及び保温性を〔表1〕に示す。

【0046】実施例3

実施例1で用いた赤外線吸収剤の使用量を3重量部に変えた以外、実施例1と同様にして二軸延伸フィルムを得、それを実施例1と同様にして評価した。添加剤の種類及び量、並びに評価結果を〔表1〕に示す。

【0047】実施例4

実施例2で用いた赤外線吸収剤の使用量を3重量部に変えた以外、実施例2と同様にして二軸延伸フィルムを得、それを実施例1と同様にして評価した。添加剤の種類及び量、並びに評価結果を〔表1〕に示す。

【0048】実施例5

実施例1で使用した赤外線吸収剤を水酸化マグネシウム〔協和化学（株）製キスマ5A〕に変えた以外、実施例1と同様にして二軸延伸フィルムを得、それを実施例1と同様にして評価した。添加剤の種類及び量、並びに評価結果を〔表1〕に示す。

【0049】実施例6

実施例1で使用した脂肪酸エステル系滑剤の代わりに脂肪酸アミド系滑剤〔日本化成（株）製、ダイヤモンド

200〕を0.3重量部に変えた以外、実施例1と同様にして二軸延伸フィルムを得、それを実施例1と同様にして評価した。添加剤の種類及び量、並びに評価結果を〔表1〕に示す。

【0050】実施例7

実施例1で使用した脂肪酸エステル系滑剤の代わりに高級脂肪酸系滑剤〔川研ファインケミカル（株）製、F-3〕を0.3重量部に変えた以外、実施例1と同様にして二軸延伸フィルムを得、それを実施例1と同様にして評価した。添加剤の種類及び量、並びに評価結果を〔表1〕に示す。

【0051】実施例8

実施例1で使用した脂肪酸エステル系滑剤の代わりに脂肪族炭化水素系滑剤〔ヘキストジャパン（株）製、ヘキストワックスPED521〕を0.3重量部に変えた以外、実施例1と同様にして二軸延伸フィルムを得、それを実施例1と同様にして評価した。添加剤の種類及び量、並びに評価結果を〔表1〕に示す。

【0052】実施例9

実施例1で使用した脂肪酸エステル系滑剤の代わりに金属石鹸系滑剤〔川研ファインケミカル（株）製、Ca-OH-St〕を0.3重量部に変えた以外、実施例1と同様にして二軸延伸フィルムを得、それを実施例1と同様にして評価した。添加剤の種類及び量、並びに評価結果を〔表1〕に示す。

【0053】実施例10

PLA100重量部に対し、紫外線吸収剤〔共同薬品（株）製、バイオソープ130〕0.05重量部、脂肪酸エステル系滑剤〔ヘキストジャパン（株）製、ホスタルブーWE4〕0.3重量部、及び赤外線吸収剤としてハイドロタルサイト〔協和化学（株）製、DHT4-A〕1重量部を配合したペレットを、180℃においてTダイが装着された押出機を用いて混練、熔融して押出し、厚さ100μmの未延伸フィルムを得た。得られたフィルムを実施例1と同様にして評価した。添加剤の種類及び量、並びに評価結果を〔表1〕に示す。

【0054】比較例1～4

滑剤〔ヘキストジャパン（株）製、ホスタルブーWE4〕、赤外線吸収剤〔協和化学（株）製、キスマ5A〕を〔表1〕に記載した重量部配合したペレットを用いた以外、実施例1と同様にして二軸延伸フィルムを得、それを実施例1と同様にして評価した。添加剤の種類及び量、並びに評価結果を〔表1〕に示す。

【0055】

〔表1〕

		滑剤 (重量部)	赤外線 吸収剤 (重量部)	ヘイズ (%)	展張直後の 平均温度 (°C)	1年後の 平均温度 (°C)	保温性 保持率 (%)
実 施 例	1	0.3	1	0.9	8.5	7.6	89
	2	1.0	1	1.6	8.6	7.7	90
	3	0.3	3	1.9	8.8	7.8	89
	4	1.0	3	2.1	9.0	8.2	91
	5	0.3	1	1.9	8.0	7.0	88
	6	0.3	1	1.2	8.6	7.7	90
	7	0.3	1	1.3	8.5	7.6	89
	8	0.3	1	1.3	8.5	6.7	79
	9	0.3	1	1.2	8.6	6.8	79
	10	0.3	1	1.4	8.5	7.7	91
比 較 例	1	0.05	3	2.8	9.1	6.2	68
	2	3.0	1	製膜できず	—	—	—
	3	1.0	0.1	1.2	6.5	4.5	69
	4	0.3	7	12 *	9.4	8.3	88

注> *印：フィルム表面にブリード物が認められる。

【0056】

【発明の効果】本発明の乳酸系ポリマーフィルムは、滑剤、並びに、赤外線吸収剤のそれぞれの特定量を同時に含むことに特徴がある。それら特定の添加剤の相乗効果により改質された本発明の乳酸系ポリマーフィルムは、耐衝撃性、伸び率等の一般的機械的特性、自然環境下における加水分解性、酵素分解性等については、従来の乳

酸系ポリマーフィルムと同等の特性を有し、特に、長期にわたって優れた保温持続性を有するフィルムである。また、分解性を有する乳酸系ポリマーを主原料とするため、使用後廃棄されても廃棄物として自然環境下に蓄積することがない。従って、例えば、施設園芸ハウス等に展張される農業用フィルムの如き、主として屋外で使用されるフィルムとして極めて有用である。

フロントページの続き

(51) Int. Cl. 6	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 8 K 3/26	K J R		C 0 8 K 3/26	K J R
3/34	K J S		3/34	K J S
5/00			5/00	
5/01			5/01	
5/09	K J V		5/09	K J V
5/10			5/10	
5/20	K J Y		5/20	K J Y
13/02			13/02	
// B 2 9 K 67:00				
B 2 9 L 7:00				

(72)発明者 黒木 孝行
愛知県名古屋市中区丹後通2丁目1番地
三井東圧化学株式会社内

(72)発明者 鰐部 浩孝
愛知県名古屋市中区丹後通2丁目1番地
三井東圧化学株式会社内